

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-145276

(P2016-145276A)

(43) 公開日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 9 D 1 6 7 / 0 2 (2006.01)	C 0 9 D 1 6 7 / 0 2	4 J 0 3 8
C 0 9 D 1 6 1 / 0 6 (2006.01)	C 0 9 D 1 6 1 / 0 6	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2015-22299 (P2015-22299)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成27年2月6日 (2015.2.6)		東洋インキ S Cホールディングス株式会社
			東京都中央区京橋三丁目7番1号
		(72) 発明者	佐藤 翔矢
			東京都中央区京橋二丁目7番19号トーヨーケム株式会社内
		Fターム (参考)	4J038 DA042 DD051 KA03 MA09 MA13
			MA14 NA01 NA04 NA09 PB04
			PC02

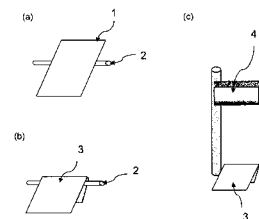
(54) 【発明の名称】 塗料組成物および缶蓋

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、経時後の加工性が低下し難い塗膜を形成できる塗料組成物および缶蓋の提供を目的とする。

【解決手段】 酸価30mg KOH/g以下、ガラス転移温度25℃を超えて40℃以下であるポリエステル樹脂(A)、酸価30mg KOH/g以下、ガラス転移温度45～85℃であるポリエステル樹脂(B)およびフェノール樹脂(C)を含む塗料組成物。なお、ポリエステル樹脂(A)は、ポリカルボン酸(a)とポリオール(b)とを反応させて得られる樹脂である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸価 30 mg KOH/g 以下、ガラス転移温度 25℃を超えて 40℃以下であるポリエステル樹脂 (A)、酸価 30 mg KOH/g 以下、ガラス転移温度 45～85℃であるポリエステル樹脂 (B) およびフェノール樹脂 (C) を含む、塗料組成物。

【請求項 2】

ポリエステル樹脂 (A) が、ポリカルボン酸 (a) とポリオール (b) とを反応させて得られる樹脂であり、

前記ポリカルボン酸 (a) の合計 100 モル % 中、テレフタル酸を 15～35 モル %、イソフタル酸を 55～80 モル %、セバシン酸、アジピン酸および 1, 4-シクロヘキサ

10

ンジカルボン酸からなる群より選ばれるいずれかの単量体を 1～10 モル % 含む、

前記ポリオール (b) の合計 100 モル % 中、1, 4-ブタンジオールを 40～80 モル %、炭素数 2 または 3 のジオールを 5～35 モル % 含む、請求項 1 記載の塗料組成物。

【請求項 3】

ポリエステル樹脂 (A) およびポリエステル樹脂 (B) の平均ガラス転移温度が 40～75℃である、請求項 1 または 2 記載の塗料組成物。

20

【請求項 4】

ポリエステル樹脂 (A) の数平均分子量が 5000～30000、ポリエステル樹脂 (B) の数平均分子量が 5000～30000 である、請求項 1 ないし 3 いずれか記載の塗料組成物。

【請求項 5】

フェノール樹脂 (C) が、m-クレゾールとアルデヒドを反応してなる樹脂である、請求項 1 ないし 4 いずれか記載の塗料組成物。

【請求項 6】

請求項 1～5 記載の塗料組成物により缶蓋用部材の少なくとも一方の面が被覆されてなる、缶蓋。

【請求項 7】

請求項 6 記載の缶蓋と缶胴部材とを具備する、飲食物用缶。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は塗料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ビスフェノール A (以下「BPA」とも表記する) とエピクロルヒドリンとを原料として合成される BPA 型エポキシ樹脂は、耐蒸気殺菌性 (耐レトルト性)、加工性、

密着性に優れた塗膜を形成できるため缶の内面および外面を被覆する塗料として広く使用されていた。

しかし、BPA は生物の内分泌を攪乱する作用があるとの研究結果が報告され、環境省が公表した「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」のリスト 67 物質の中に挙げられた。これを受けて、缶内面を被覆する塗膜から内容物に BPA が溶出することが問題になった。そこで BPA 由来の原料を全く用いない缶用塗料が求められていた。

40

【0003】

ここで缶の内面を被覆する塗料には、内容物の風味を損なわない耐フレーバー性、耐腐食性、耐レトルト性などの他、缶部材成型時の加工を可能とする、加工性に優れた塗膜を形成できることが求められていた。

缶部材の中でも蓋部材は、凹凸が多い形状であり他の部材と比較して高度な成型加工が施されるため、蓋部材に形成する塗膜には、特に高度な加工性が要求される。

【0004】

さらに缶内容物の種類、および缶部材の成形工程の関係上、塗膜には耐酸性および耐ア

50

ルカリ性が必要であり、上記要求物性に加え耐酸性および耐アルカリ性を満足する塗料が求められていた。

【0005】

さらに、飲料缶および食料缶は、その内容物の種類によって、缶に内容物を充填した後、内容物の殺菌を目的として、高温でのレトルト処理が施される場合がある。そのため内面塗膜のレトルト耐性が十分でない場合、このレトルト処理時に、塗膜中の成分が内容物中に溶出してしまうことがあり、衛生上好ましいとはいえない。また、塗膜のレトルト耐性の乏しい場合、レトルト処理を行わず、常温で保管されている場合であっても、塗膜成分が内容物中に溶出することがある。このように缶の内面塗膜には、その成分が内容物中へ溶出しにくいという耐性が求められる。なお、本発明では、塗膜中の成分の、内容物中へ溶出しにくい特性のことを「耐内容物汚染性」という。この耐内容物汚染性は、通常、塗膜から溶出する有機物成分量の多少によって見積もられる。溶出する有機成分量が少ない方が、耐内容物汚染性は良好である。

10

【0006】

そこで、特許文献1には、2種類のポリエステル樹脂を混合した混合ポリエステル樹脂と硬化剤、硬化触媒からなる塗料組成物が開示されている。

【0007】

また、特許文献2には、特定のポリアルコールを原料にしたポリエステル樹脂、および硬化剤を含む塗料組成物が開示されている。

【0008】

また、特許文献3には、ポリエステル樹脂、レゾール型フェノール樹脂および酸触媒を含む塗料組成物が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2013-249376号公報

【特許文献2】特開2004-292664号公報

【特許文献3】特開2001-311042号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0010】

しかし、特許文献1の塗料は、ガラス転移温度が高いポリエステル樹脂とガラス転移温度が低いポリエステル樹脂を併用することで経時後の加工性を改良しているが、反面、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が低下する問題があった。

また、特許文献2の塗料は、3価以上のポリアルコールを特徴とするポリエステル樹脂を使用することで塗膜の耐内容物性を改良したが、蓋部材に要求される高度な加工性、および耐内容物汚染性が不足する問題があった。

また、特許文献3の塗料は、ガラス転移温度が高いポリエステル樹脂を使用しているため経時後の加工性および耐アルカリ性が不足する問題があった。

【0011】

本発明は、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、経時後の加工性（以下、単に「加工性」という）が低下し難い塗膜を形成できる塗料組成物および缶蓋の提供を目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の塗料組成物は、酸価30mg KOH/g以下、ガラス転移温度25℃を超えて40℃以下であるポリエステル樹脂（A）、酸価30mg KOH/g以下、ガラス転移温度45～85℃であるポリエステル樹脂（B）およびフェノール樹脂（C）を含む。

【発明の効果】

【0013】

50

本発明により、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、経時後の加工性が低下し難い塗膜を形成できる塗料組成物および缶蓋を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】折り曲げ加工性試験の試験片の作成方法を説明した模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明について説明する前に、用語を定義する。ポリカルボン酸（a）には、ポリカルボン酸中のカルボキシル基が、メタノールやエタノール等のモノアルコールによってエステル化された化合物、およびポリカルボン酸の酸無水物も包含される。

10

ポリカルボン酸（a）として、上記のエステル化された化合物を使用する場合、「ポリカルボン酸（a）のカルボキシル基の数」は、「 $-COOH$ 」と「 $-COOR$ 」（Rは、アルキルアルコールをエステル化に使用した場合であれば、当該エステル化に使用したアルキルアルコールのアルキル基である。）との合算となる。

また、酸無水物基は、2つのカルボキシル基から脱水によって生成するものであるため、本発明において酸無水物基1個はカルボキシル基2個に相当するものとする。例えば、無水トリメリット酸は、カルボキシル基3個を有する化合物とみなす。耐内容物性は、塗膜が缶の内容物によりダメージを受け難い性質をいい、内容物は、酸性食品、食塩、魚肉等である。酸性食品は、缶の素材である鉄を腐食し、食塩は鉄を酸化する。また魚肉は微量の硫黄化合物を含むところ、硫黄化合物が鉄と反応して缶が黒く変色する。

20

【0016】

本発明の塗料組成物は、ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）を含むことが重要である。ポリエステル樹脂（A）を含むことで塗膜に、耐アルカリ性、開口性および加工性が得られる。そして、さらにポリエステル樹脂（B）を含むことで塗膜耐内容物汚染性が得られる。

【0017】

本発明においてポリエステル樹脂（A）は、塗料組成物の主成分であり、ポリカルボン酸（a）およびポリオール（b）を反応させて合成する。

ポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度は、 $25^{\circ}C$ を超え $40^{\circ}C$ 以下であり、原料として使用するポリカルボン酸（a）およびポリオール（b）の種類を適宜選択することにより調節が可能であるが、本発明においては、前記ポリカルボン酸（a）の合計100モル%中、テレフタル酸が15～35モル%、イソフタル酸が55～80モル%、セバシン酸、アジピン酸および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸からなる群より選ばれるいずれかの単量体が1～10モル%であり、かつ、前記ポリオール（b）の合計100モル%中、1,4-ブタンジオールが40～80モル%、炭素数2または3のジオールが5～35モル%であることが好ましい。各単量体の割合がこれらの範囲にあれば、後述するポリエステル樹脂（B）およびフェノール樹脂（C）と組み合わせることにより、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が低下し難い塗膜を形成できる。

30

【0018】

また、ポリエステル樹脂（A）のより好ましい態様は、ポリカルボン酸（a）の合計100モル%中、テレフタル酸が20～35モル%、イソフタル酸が60～75モル%、セバシン酸、アジピン酸および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸からなる群より選ばれるいずれかの単量体が1～6モル%であり、ポリオール（b）の合計100モル%中、1,4-ブタンジオールが40～70モル%、炭素数2または3のジオールが5～30モル%である。

40

【0019】

ポリカルボン酸（a）は、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸以外に芳香族二塩基酸、脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸および α 、 β -不飽和ジカルボン酸、ならびにこれらの酸無水物、ならびにこれらのアルキルエステルを使用できる。

50

芳香族二塩基酸は、例えばオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、およびビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

脂肪族二塩基酸は、例えばコハク酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、およびダイマー酸等が挙げられる。

脂環式二塩基酸は、例えば1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、および1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

α 、 β -不飽和ジカルボン酸は、例えばフマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。

【0020】

ポリエステル樹脂(A)は分岐構造を有してもよい。そのため二塩基酸に加えて、3官能以上の酸を使用してもよい。その例としては、例えば、(無水)トリメリット酸〔トリメリット酸と無水トリメリット酸とをあわせて「(無水)トリメリット酸」と表記する。以下同様。〕、(無水)ピロメリット酸、およびエチレングリコールビストリメリテート二無水物等が挙げられる。

さらに、必要に応じて、1官能の酸を使用してもよい。

【0021】

本発明においてポリオール(b)は、ポリオール(b)100モル%のうち少なくとも1, 4-ブタンジオールを40~80モル%を使用することが好ましく、40~70モル%を使用するがより好ましい。1, 4-ブタンジオールを40~80モル%を使用すると優れた耐内容物汚染性および加工性が低下し難い塗膜を形成に加え塗膜の密着性、および耐腐食性がより向上する。

【0022】

ポリオール(b)は、ポリオール(b)100モル%のうち炭素数2または3のジオールを5~30モル%使用する。

炭素数2または3のジオールは、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。

【0023】

ポリオール(b)は、1, 4-ブタンジオール、および炭素数2または3のジオール以外に炭素数4~10の脂肪族ジオール、炭素数6~12の脂環式ジオール、およびエーテル結合を含有するジオールを使用できる。

炭素数4~10の脂肪族ジオールは、例えば1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、および2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。

炭素数6~12の脂環式ジオールは、例えば1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

エーテル結合を含有するジオールは、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0024】

ポリエステル樹脂は分岐構造を有しても良い。そのため上記ジオールに加えて、3官能以上のアルコールを使用してもよい。具体的には、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、および α -メチルグルコシド等が挙げられる。

さらに、必要に応じて、1官能のアルコールを使用してもよい。

【0025】

本発明におけるポリエステル樹脂(A)は、ポリカルボン酸(a)、ポリオール(b)を、高温下、縮合反応等またはエステル交換反応により合成できる。なお、ポリカルボン酸(a)に酸無水物を用いる場合、一部、付加反応も生じる。また、反応の終点は、通常

、酸価によって判定する。

【0026】

ポリカルボン酸（a）とポリオール（b）の配合比は、ポリカルボン酸（a）がエステル化物を含まない場合は、ポリオール（b）中の水酸基の数（ N_B ）とポリカルボン酸（a）中のカルボキシル基の数（ N_A ）との比が $N_B/N_A = 1.10 \sim 1.40$ であることが好ましく、 $1.15 \sim 1.35$ であることがより好ましい。

また、ポリカルボン酸（a）がエステル化物を含む場合は、 $N_B/N_A = 1.10 \sim 2.40$ であることが好ましく、 $1.20 \sim 2.10$ であることがより好ましい。 N_B と N_A との比が上記範囲にあれば、耐内容物汚染性がより向上し、耐アルカリ性もより向上し、加工性がより低下し難くなる。

10

【0027】

ポリエステル樹脂（A）の数平均分子量は、 $5,000 \sim 30,000$ であることが好ましく、 $8,000 \sim 25,000$ であることがより好ましい。数平均分子量がこの範囲にあれば、加工性および耐アルカリ性がより向上し、樹脂の溶剤への溶解性をより向上できる。なお、本発明における数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による標準ポリスチレン換算の値である。

【0028】

ポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度は、 25°C を超え 40°C 以下であり、 $25 \sim 35^\circ\text{C}$ が好ましい。ガラス転移温度がこの範囲にあれば、後述するポリエステル樹脂（B）およびフェノール樹脂（C）と組み合わせることにより、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が低下し難い塗膜を形成できる。

20

【0029】

塗料組成物の金属およびプラスチックに対する密着性、ならびに硬化剤との反応性を向上させるために、ポリエステル樹脂（A）の重合反応の終了後、または重合反応の途中においてポリカルボン酸無水物を付加させる方法等により酸価を付与してもよい。酸価の付与に用いられるポリカルボン酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビストリメリテート二無水物等が挙げられる。

【0030】

ポリエステル樹脂（A）の酸価は、 30 mg KOH/g 以下であり、 20 mg KOH/g が好ましい。酸価がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が低下し難い塗膜を形成できることに加え、耐酸性も向上する。なお酸価の下限値は、 0 mg KOH/g である。

30

【0031】

本発明においてポリエステル樹脂（B）は、ポリカルボン酸（a）およびポリオール（b）を反応させて合成する。ポリカルボン酸（a）およびポリオール（b）としては、ポリエステル樹脂（A）について例示したものをを用いることができる。また、ポリエステル樹脂（B）は上記に限られず、ヒドロキシカルボン酸の自己縮合などによっても得ることができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0032】

ポリエステル樹脂（B）の数平均分子量は、 $5,000 \sim 30,000$ が好ましく、 $8,000 \sim 25,000$ がより好ましい。数平均分子量がこの範囲にあれば、加工性および耐アルカリ性がより向上し、樹脂の溶剤への溶解性をより向上できる。

40

【0033】

ポリエステル樹脂（B）のガラス転移温度は、 $45 \sim 85^\circ\text{C}$ であり、 $55 \sim 85^\circ\text{C}$ が好ましい。ガラス転移温度がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が低下し難い塗膜を形成できる。

【0034】

ポリエステル樹脂（B）の酸価は、 30 mg KOH/g 以下であり、 15 mg KOH/g が好ましい。酸価がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が低下し難い塗膜を形成できることに加え、耐酸性も向上する。なお酸価の下限値は

50

、0 mg KOH / gである。

【0035】

ポリエステル樹脂（B）として好ましく使用できる市販品としては、例えば、東洋紡社製 バイロン103、バイロン200、バイロン270、バイロン600、バイロンGK360、バイロンGK640、バイロンGK880；

また、ユニチカ社製 エリテールUE3200、エリテールUE3201、エリテールUE3203、UE3600、UE3660、エリテールUE9800；

また、EVONIK社製 ダイナポールL205、ダイナポールL206、ダイナポールL208、ダイナポールL952；

また、SKケミカル社製 スカイボンES100、スカイボンES250、スカイボンES410、スカイボンES660、スカイボンES901、スカイボンES955；

等を挙げることができる。

【0036】

本発明の塗料組成物は、ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）とフェノール樹脂（C）を含む。ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）は、下記式で算出される平均ガラス転移温度が40～75℃になるように配合することが好ましい。平均ガラス転移温度がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が低下し難い塗膜を形成できる。なお、平均ガラス転移温度は、45～70℃がより好ましい。

$$1/T_g = W(A)/T_g(A) + W(B)/T_g(B)$$

ここで、 T_g は得られる平均ガラス転移温度（K）、 $T_g(A)$ はポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度（K）、 $T_g(B)$ はポリエステル樹脂（B）のガラス転移温度（K）、 $W(A)$ はポリエステル樹脂（A）の重量比率、 $W(B)$ はポリエステル樹脂（B）の重量比率を表す。

【0037】

本発明においてフェノール樹脂（C）は、ポリエステル樹脂を架橋させるための硬化剤である。なおフェノール樹脂は、フェノールモノマーと、ホルムアルデヒド等のアルデヒドとの付加縮合反応により合成した樹脂である。フェノール樹脂（C）は公知の方法で合成できる。

【0038】

フェノールモノマーは、例えば、フェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-ノニルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、m-クレゾール、3,5-キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールE、ビスフェノールH、ビスフェノールS、カテコール、およびハイドロキノン等が挙げられる。これらの中でも硬化性および反応性が優れるフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等が好ましく、m-クレゾールがより好ましい。

フェノールモノマーは、単独または2種類以上を併用できる。

【0039】

なお、フェノールモノマーは、フェノール性の水酸基に対して、オルト位とパラ位とが反応部位となる。従って、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-ノニルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール等は、1分子中に反応部位が2箇所あるため、当量数が2のフェノールモノマーであり、官能基が2となる。又、フェノール、m-クレゾール、3,5-キシレノール、レゾルシノール等は1分子中に反応部位が3箇所あるため、当量数が3のフェノールモノマーであり官能基が3となる。又、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールE、ビスフェノールH、ビスフェノールS等のビスフェノールや、カテコール、ハイドロキノン等は1分子中に反応部位が4箇所あるため、当量数が4のフェノールモノマーであり、官能基が4となる。当量数が4未満のフェノールモノマーを用いると、分子量が適切なフェノール樹脂を得やすい。そのため、このようなフェ

ノール樹脂を塗料に使用した場合、溶剤に対する溶解性が向上し、塗膜表面にフェノール樹脂由来のブツが生じ難い。

【0040】

本発明においてフェノール樹脂（C）は、m-クレゾールとアルデヒドを反応させた樹脂が好ましい。このフェノール樹脂は、ポリエステル樹脂との硬化性が優れているため耐レトルト性および耐アルカリ性がより向上する。

また、好ましく使用できる市販品としては、例えば、住友ベークライト社製スミライトレジンPR-55317（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分50%）、昭和電工社製ショノールCKS-3898（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分50%）等が挙げられる。なお、メタクレゾール系とは、フェノール樹脂（C）の原料にm-クレゾールを使用していることを示す。

10

【0041】

ポリエステル樹脂（ポリエステル樹脂（A）+ポリエステル樹脂（B））とフェノール樹脂（C）との重量比は、ポリエステル樹脂／フェノール樹脂（C）＝95／5～75／25が好ましく、90／10～85／15がより好ましい。両者の重量比がこの範囲内であれば、加工性、および耐レトルト性等がより向上する。

【0042】

本発明の塗料組成物は、必要に応じて、製缶工程における塗膜の傷付きを防止する目的で、ワックス等の滑剤、硬化触媒およびレベリング剤等の添加剤、ならびに有機溶剤を配合できる。

20

ワックスは、カルナバワックス、ラノリンワックス、パーム油、キャンドリラワックス、ライスワックス等の動植物系ワックス；

パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックス；

ポリオレフィンワックス、テフロン（登録商標）ワックス等の合成ワックス等が挙げられる。

硬化触媒は、例えばドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸、およびリン酸化合物ならびにこれらの中和物等が挙げられる。

【0043】

30

本発明の塗料組成物は、缶の内面および外面を問わずに使用できるところ、その高度な加工性を活かして缶の内面塗料として使用することが好ましく、特に缶蓋用部材の内面塗料に使用することが好ましい。なお、本発明の塗料組成物は、缶蓋用部材の外表面塗料にも使用できることはいうまでもない。

【0044】

本発明の飲食物用缶は、飲料缶および食料缶を含む缶であり、内容物として飲料ないし飲料以外の食品を収納できる。そして本発明の塗料組成物から形成される塗膜で被覆された缶蓋を備えることが好ましい。

飲食物用缶は、金属またはプラスチックの缶体の内面ないし外面に缶用塗料を塗装し、硬化させることで被覆層を形成する。

40

前記金属は、アルミニウム、錫メッキ鋼板、クロム処理鋼板、ニッケル処理鋼板等の金属板等が好ましい。

前記プラスチックは、ポリオレフィン、ポリエステル等が好ましい。

塗装方法は、エアースプレー、エアレススプレー、および静電スプレー等のスプレー塗装、ロールコーター塗装、浸漬塗装、ならびに電着塗装等の公知の方法を使用できる。

金属に塗装する場合、200～300℃の温度で、10秒～2分間焼き付けることが好ましく、20～40秒間がより好ましい。

【0045】

本発明の飲食物用缶は、缶蓋と缶胴部材とを具備する。飲食物用缶は、1つに缶蓋と1つの缶胴部材で構成した2ピース缶、および上下2つの缶蓋と1つの缶胴部材で構成した

50

3ピース缶が好ましい。

【0046】

内容物のうち飲料は、飲料水、清涼飲料水、コーヒー、お茶、ビール、チューハイ、日本酒、ウイスキー、および水割り等が好ましい。また、飲料以外の食品は、魚肉、畜肉、野菜、果実、油、およびソース等の食品等を収納する用途が好ましい。

【0047】

本発明の塗料組成物を使用した塗膜を備えた缶は、エンジンオイルや塗料、インキのような非飲食物を収納する用途にも使用できる。

【実施例】

【0048】

10

以下に実施例によって、本発明をより具体的に説明する。なお例中、特に断りのない限り「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を表す。

また、「Mn」は数平均分子量を、「Mw」は重量平均分子量をそれぞれ表す。

【0049】

(数平均分子量および重量平均分子量の測定条件)

東ソー社製 高速GPC装置 8020シリーズ(テトラヒドロフラン溶媒、カラム温度40℃、ポリスチレン標準)を用いて測定した。具体的には、カラムとして東ソー製G1000HXL、G2000HXL、G3000HXL、G4000HXLの4本を直列に連結し、流量1.0ml/minにて測定して得られた測定値である。

【0050】

20

(ガラス転移温度の測定条件)

示差走査熱量計(DSC)(「DSC6220」 SII社製)を用いて10℃/分の昇温速度で測定した。

【0051】

(酸価の測定条件)

ポリエステル樹脂0.2gを20mlのTHF(テトラヒドロフラン)に溶解し、0.1NのKOHエタノール溶液で滴定し、ポリエステル樹脂の酸価(mg KOH/g)を求めた。

【0052】

30

ポリエステル樹脂(A)の製造例

[製造例(A)-1(エステル交換法)]

ジメチルテレフタル酸141.6部、エチレングリコール67.9部、2-メチル-1,3-プロパンジオール98.5部、1,4-ブタンジオール197.1部、トリメチロールプロパン4.9部、酢酸亜鉛0.1部、チタンブトキサイド0.01部を仕込み、220℃まで徐々に昇温しエステル交換反応を行った。理論量のメタノールを留出させた後、イソフタル酸460.5部、セバシン酸29.5部を添加し3時間かけて250℃まで徐々に昇温しエステル化反応を行った。次に、30分かけて圧力を5mmHg以下まで下げ、その状態で3時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸7.0部を添加し、2時間反応した。以上より、本発明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters(インビスタ社製) /キシレン=1/1(重量比)の混合溶剤で不揮発分が40%になるように調整して樹脂ワニスを得た。

40

なお、上記の重合に使用した各単量体の比率を、表1にモル比として表記する。

【0053】

[製造例(A)-2(直接重合法)]

テレフタル酸123.7部、イソフタル酸470.1部、セバシン酸30.1部、エチレングリコール69.3部、2-メチル-1,3-プロパンジオール100.6部、1,4-ブタンジオール201.2部、トリメチロールプロパン5.0部、チタンブトキサイド0.01部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で250℃まで徐々に昇温し、6時間かけてエステル化反応を行った。次に、30分かけて圧力を5mmHg以下まで下げ、そ

50

の状態で2時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸7.1部を添加し、2時間反応した。以上より、本発明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）／キシレン＝1／1（重量比）の混合溶剤で不揮発分が40％になるように調整して樹脂ワニスを得た。

【0054】

[製造例（A）－4（直接重合法）]

テレフタル酸116.4部、イソフタル酸436.6部、セバシン酸35.4部、プロピレングリコール53.3部、1,4-ブタンジオール252.5部、1,4-シクロヘキサジメタノール101.0部、トリメチロールプロパン4.7部、チタンブトキシイド0.01部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で250℃まで徐々に昇温し、6時間かけてエステル化反応を行った。次に、30分かけて圧力を5mmHg以下まで下げ、その状態で2時間重合反応を行い、本発明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）／キシレン＝1／1（重量比）の混合溶剤で不揮発分が40％になるように調整して樹脂ワニスを得た。

10

【0055】

[製造例（A）－3、（A）－5、（A）－6]

製造例（A）－2の原料を表1に示す原料に置き換えた以外は、製造例（A）－2と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ製造例（A）－3、（A）－5、（A）－6の樹脂ワニスを得た。

20

【0056】

[比較製造例（A）－7～（A）－11]

製造例（A）－2の原料を表1に示す原料に置き換えた以外は、製造例（A）－2と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ比較製造例（A）－7～（A）－11の樹脂ワニスを得た。

【0057】

[比較製造例（A）－12]

製造例（A）－4の原料を表1に示す原料に置き換えた以外は、製造例（A）－4と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、比較製造例（A）－12の樹脂ワニスを得た。

30

【0058】

【表 1】

表1

	製造例							比較製造例				
	(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5	(A)-6	(A)-7	(A)-8	(A)-9	(A)-10	(A)-11	(A)-12
ジメチルテレフタル酸	20											
テレフタル酸		20	30	20	20	30	65	50	20	28	20	20
イソフタル酸	76	76	66	75	75	65		23	60	72	76	79.5
セバシン酸	4	4		5		5	35				4	
アジピン酸			4					27				
CHDA *1					5				20			
トリメリット酸												0.5
トリメリット酸(酸付加)	1	1	1		1	2	1	1	5	1	1	
エチレングリコール	30	30	10		35	10	30	80	20	20	30	15
プロピレングリコール				20			90					110
2-メチル-1,3-プロパンジオール	30	30	35		30	20				25	30	
1,4-ブタンジオール	60	60	55	80	60	65		40	70	50	60	
CHDM *2			20	20		25			20	30		
TMP *3	1	1	1	1	1	0.5		2	1	1	1	
仕込み時の N_B / N_A 比	1.22	1.22	1.22	1.22	1.27	1.21	1.20	1.23	1.12	1.27	1.22	1.25
数平均分子量	15,000	18,000	12,000	15,000	17,000	9,000	17,000	15,000	10,000	13,000	3,000	16,000
樹脂酸価 [mgKOH/g]	7	5	6	4	5	19	7	8	41	6	20	3
T _g [°C]	27	28	32	29	37	27	5	8	29	47	12	74

*1: 1,4-シクロヘキサジカルボン酸

*2: 1,4-シクロヘキサジメタノール

*3: トリメチロールプロパン

ポリエステル樹脂（B）の製造例

〔製造例（B）－1（直接重合法）〕

テレフタル酸 172.5 部、イソフタル酸 402.6 部、エチレングリコール 43.0 部、2-メチル-1,3-プロパンジオール 202.7 部、1,4-シクロヘキサンジメタノール 174.6 部、トリメチロールプロパン 4.6 部、チタンブトキサイド 0.01 部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で 250℃まで徐々に昇温し、4 時間かけてエステル化反応を行った。次に、30 分かけて圧力を 5 mmHg 以下まで下げ、その状態で 2 時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で 200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸 6.6 部を添加し、2 時間反応した。以上より、本発明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）／キシレン＝1／1（重量比）の混合溶剤で不揮発分が 40% になるように調整して樹脂ワニスを得た。

10

【0060】

〔製造例（B）－2～（B）－8〕

製造例（B）－1 の原料を表 2 に示す原料に置き換えた以外は、製造例（A）－2 と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ製造例（B）－2～（B）－8 の樹脂ワニスを得た。

【0061】

【表 2】

表2		製造例						比較製造例			
		(B)-1	(B)-2	(B)-3	(B)-4	(B)-5	(B)-6	(B)-7	(B)-8		
	ジメチルテレフタル酸										
	テレフタル酸	30	100	100	30	20	20	20	35		
	イソフタル酸	70			69	80	80	80	35		
	セバシン酸								30		
	アジピン酸										
	OHDA *1										
	トリメリット酸				1						
	トリメリット酸(酸付加)	1	1	0.5	1	4	1	7	1		
	エチレングリコール	20		20				35	30		
	プロピレングリコール		80	110							
	2-メチル-1,3-プロパンジオール	65	30		85	75	25	20	50		
	1,4-ブタンジオール				15	20	55	40	40		
	CHDM *2	35	10		15	25	40	20			
	TMP *3	1	0.5	0.5		1	1	1	0.5		
	仕込み時の N_B / N_A 比	1.22	1.21	1.31	1.15	1.22	1.22	1.17	1.21		
	数平均分子量	18,000	15,000	20,000	9,000	17,000	4,000	16,000	14,000		
	樹脂酸価 [mgKOH/g]	7	5	3	8	22	23	38	6		
	Tg [°C]	60	72	81	49	52	41	55	-5		

*1: 1,4-シクロヘキサジカルボン酸
 *2: 1,4-シクロヘキサジメタノール
 *3: トリメチロールプロパン

【0062】

[実施例 1]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部、フェノール樹脂としてスミライトレジン PR-55317 (メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分 50% の n-ブタノール溶液、住友ベークライト社製) 43.1 部、溶剤として、Flexisolv DBE esters (インビスタ社製) 153.4 部、キシレン 191.1 部、ブチルセロソルブ 23.6 部、n-ブタノール 28.4 部、シクロヘキサノン 76.8 部を混合し、硬化触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.4 部添加し、不揮発分 21.5% の塗料を得た。

【0063】

[実施例 2]

製造例 (A) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0064】

[実施例 3]

10

20

30

40

50

製造例（Ａ）－３のポリエステル樹脂ワニス１４５．０部、製造例（Ｂ）－１のポリエステル樹脂ワニス３３８．４部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００６５】

〔実施例４〕

製造例（Ａ）－４のポリエステル樹脂ワニス１４５．０部、製造例（Ｂ）－１のポリエステル樹脂ワニス３３８．４部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００６６】

〔実施例５〕

製造例（Ａ）－５のポリエステル樹脂ワニス１４５．０部、製造例（Ｂ）－１のポリエステル樹脂ワニス３３８．４部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

10

【００６７】

〔実施例６〕

製造例（Ａ）－６のポリエステル樹脂ワニス１４５．０部、製造例（Ｂ）－１のポリエステル樹脂ワニス３３８．４部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００６８】

〔実施例７〕

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス１４５．０部、製造例（Ｂ）－２のポリエステル樹脂ワニス３３８．４部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００６９】

〔実施例８〕

20

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス１４５．０部、製造例（Ｂ）－３のポリエステル樹脂ワニス３３８．４部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００７０】

〔実施例９〕

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス９６．７部、製造例（Ｂ）－４のポリエステル樹脂ワニス３８６．７部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００７１】

〔実施例１０〕

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス１４５．０部、製造例（Ｂ）－５のポリエステル樹脂ワニス３３８．４部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

30

【００７２】

〔実施例１１〕

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス４８．３部、製造例（Ｂ）－１のポリエステル樹脂ワニス４３５．１部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００７３】

〔実施例１２〕

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス９６．７部、製造例（Ｂ）－１のポリエステル樹脂ワニス３８６．７部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００７４】

〔実施例１３〕

40

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス２４１．７部、製造例（Ｂ）－１のポリエステル樹脂ワニス２４１．７部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００７５】

〔実施例１４〕

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス７２．５部、製造例（Ｂ）－３のポリエステル樹脂ワニス４１０．９部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

【００７６】

〔実施例１５〕

製造例（Ａ）－２のポリエステル樹脂ワニス１９３．４部、製造例（Ｂ）－３のポリエステル樹脂ワニス２９０．０部を用いた以外は、実施例１と同様に行ない塗料を得た。

50

【0077】

[実施例16]

製造例(A)－2のポリエステル樹脂ワニス290.0部、製造例(B)－3のポリエステル樹脂ワニス193.4部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0078】

[実施例17]

製造例(A)－3のポリエステル樹脂ワニス241.7部、製造例(B)－1のポリエステル樹脂ワニス241.7部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0079】

[実施例18]

製造例(A)－3のポリエステル樹脂ワニス241.7部、製造例(B)－2のポリエステル樹脂ワニス241.7部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0080】

[実施例19]

製造例(A)－5のポリエステル樹脂ワニス193.4部、製造例(B)－5のポリエステル樹脂ワニス290.0部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0081】

[実施例20]

製造例(A)－5のポリエステル樹脂ワニス241.7部、製造例(B)－4のポリエステル樹脂ワニス241.7部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0082】

[実施例21]

製造例(A)－2のポリエステル樹脂ワニス128.9部、製造例(B)－1のポリエステル樹脂ワニス300.9部、スミライトレジンPR－55317（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分50%のn－ブタノール溶液、住友ベークライト社製）86.0部、キシレン201.8部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0083】

[実施例22]

製造例(A)－2のポリエステル樹脂ワニス149.9部、製造例(B)－1のポリエステル樹脂ワニス349.8部、スミライトレジンPR－55317（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分50%のn－ブタノール溶液、住友ベークライト社製）30.1部、キシレン187.8部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0084】

[比較例1]

比較製造例(A)－7のポリエステル樹脂ワニス48.3部、製造例(B)－1のポリエステル樹脂ワニス435.1部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0085】

[比較例2]

比較製造例(A)－8のポリエステル樹脂ワニス48.3部、製造例(B)－1のポリエステル樹脂ワニス435.1部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0086】

[比較例3]

比較製造例(A)－9のポリエステル樹脂ワニス48.3部、製造例(B)－1のポリエステル樹脂ワニス435.1部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0087】

[比較例4]

比較製造例(A)－10のポリエステル樹脂ワニス48.3部、製造例(B)－1のポリエステル樹脂ワニス435.1部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0088】

10

20

30

40

50

[比較例 5]

比較製造例 (A) - 11 のポリエステル樹脂ワニス 48.3 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 435.1 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0089】

[比較例 6]

比較製造例 (A) - 12 のポリエステル樹脂ワニス 48.3 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 435.1 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0090】

[比較例 7]

比較製造例 (A) - 7 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0091】

[比較例 8]

比較製造例 (A) - 8 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0092】

[比較例 9]

比較製造例 (A) - 9 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0093】

[比較例 10]

比較製造例 (A) - 10 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0094】

[比較例 11]

比較製造例 (A) - 11 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0095】

[比較例 12]

比較製造例 (A) - 12 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0096】

[比較例 13]

製造例 (A) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、比較製造例 (B) - 6 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0097】

[比較例 14]

製造例 (A) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 145.0 部、比較製造例 (B) - 7 のポリエステル樹脂ワニス 338.4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

【0098】

10

20

30

40

50

〔比較例 15〕

製造例（A）－2のポリエステル樹脂ワニス145.0部、比較製造例（B）－8のポリエステル樹脂ワニス338.4部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0099】

〔比較例 16〕

比較製造例（A）－7のポリエステル樹脂ワニス48.3部、製造例（B）－2のポリエステル樹脂ワニス435.1部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0100】

〔比較例 17〕

比較製造例（A）－7のポリエステル樹脂ワニス48.3部、製造例（B）－3のポリエステル樹脂ワニス435.1部を用いた以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0101】

〔比較例 18〕

製造例（A）－6のポリエステル樹脂ワニス483.4部を用い、ポリエステル樹脂（B）を用いなかった以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0102】

〔比較例 19〕

製造例（B）－3のポリエステル樹脂ワニス483.4部を用い、ポリエステル樹脂（A）を用いなかった以外は、実施例1と同様に行ない塗料を得た。

【0103】

〔テストパネルの作製〕

実施例1～22、及び比較例1～19で得られた塗料を厚さ0.26mmのアルミ板上に乾燥重量が80mg/dm²となるようにバーコーターで塗装し、次いで第1ゾーンの温度が286℃、第2ゾーンの温度が326℃である2連型のコンベアーオーブンを24秒間で通過させて乾燥・硬化することで塗膜を備えたテストパネルを作製した。得られたテストパネルを下記の通り評価した。

【0104】

＜折り曲げ加工性＞

テストパネルを幅30mm縦50mmの大きさに準備した。次いで図1の（a）に示す通りテストパネル1の塗膜を外側にして、縦長さ30mmの位置に直径3mmの丸棒2を添える。そして、図1の（b）に示す通り丸棒2に沿ってテストパネル2を2つ折りにして試験片3を作製した。この2つ折りにした試験片3の間に厚さ0.26mmのアルミ板（省略）2枚はさみ、図1の（c）に示す通り幅15cm×高さ5cm×奥行き5cmの直方体状の1kgのおもり4を高さ40cmから試験片3の折り曲げ部に落下させて完全に折り曲げた。

次いで、アルミ板を取り除いた上で、試験片3の折り曲げ部を濃度1%の食塩水中に浸漬させた。次いで、試験片3の、食塩水中に浸漬されていない平面部の金属部分と、食塩水との間を6.0V×6秒間通電させて、その電流値を測定した。

塗膜の加工性が乏しい場合、折り曲げ加工部の塗膜がひび割れて、下地の金属板が露出して導電性が高まるため、電流値が高くなる。

◎：5mA未満（良好）

○：5mA以上10mA未満（使用可）

△：10mA以上20mA未満（使用不可）

×：20mA以上（不良）

【0105】

＜開口性試験＞

テストパネルを縦50mm×横50mmの大きさに準備した。プレス機を使用してテストパネルの塗装面に飲料缶で一般的なステイオンタブ開口部の形状に型を成形し試料とした。次いで、同試料の無塗装面の側から、開口部の形状に沿ってアルミニウム板を引き剥

10

20

30

40

50

がし、その開口部を顕微鏡で拡大し目視判定した。開口性が不良であると、塗膜が開口部の周辺部に残存しやすくなり、開口部内にはみ出す幅が大きくなる。開口性が良好であるとは、塗膜が開口部内にまったくはみ出さないか、あるいは、はみ出したとしても、そのはみ出し幅がごくわずかである状態をいう。具体的な判定方法としては、はみ出ている塗膜の幅を測定し、下記評価基準にて評価した。

- ◎： はみ出ている塗膜の最大幅が 100 μm 未満（良好）
- ： はみ出ている塗膜の最大幅が 100 μm 以上、200 μm 未満（使用可）
- △： はみ出ている塗膜の最大幅が 200 μm 以上、400 μm 未満（使用不可）
- ×： はみ出ている塗膜の最大幅が 400 μm 以上（不良）

【0106】

<耐レトルト性試験>

テストパネルを水に浸漬したまま、レトルト釜で 125℃－30 分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で評価した。

- ◎： 未処理の塗膜と変化なし（良好）
- ： ごく薄く白化（使用可）
- △： やや白化（使用不可）
- ×： 著しく白化（不良）

【0107】

耐腐食性を耐酸性試験および耐アルカリ性試験で評価した。

<耐酸性試験>

テストパネルをクエン酸を 2 重量%含む pH 2 程度の水溶液に浸漬したまま、レトルト釜で 125℃－30 分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で評価した。

- ◎： 未処理の塗膜と変化なし（良好）
- ： ごく薄く白化（使用可）
- △： やや白化（使用不可）
- ×： 著しく白化（不良）

【0108】

<耐アルカリ性試験>

テストパネルを水酸化ナトリウムを使用して pH 12 に調整した水溶液に浸漬したまま、レトルト釜で 125℃－30 分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で評価した。

- ◎： 未処理の塗膜と変化なし（良好）
- ： ごく薄く白化（使用可）
- △： やや白化（使用不可）
- ×： 著しく白化（不良）

【0109】

<内容物汚染性試験>

レトルト釜にテストパネルを投入し水中に浸漬させた。次いで、125℃－30 分間レトルト処理を行った。テストパネルの面積（すわなち塗膜の面積）と水との比率は、テストパネル 100 cm^2 に対して、水が 100 mL となるようにした。

レトルト処理後の水を「TOC-L CPH」（島津製作所社製）を使用して分析し、全有機炭素（TOC）量を測定した。なお、TOC 量とは、水中に存在する有機物の総量を有機物中の炭素量で示したものである。

- ◎： 1 ppm 未満（良好）
- ： 1 ppm 以上 1.5 ppm 未満（使用可）
- △： 1.5 ppm 以上 2 ppm 未満（使用不可）
- ×： 2 ppm 以上（不良）

【0110】

<経時加工性試験>

テストパネルを 37℃の恒温槽に 60 日間静置後、上記折り曲げ加工性の試験と同様に

10

20

30

40

50

してパネルを加工し、電流値を測定した。次いで、上記折り曲げ加工性の試験で得られた電流値と、パネル経時後の電流値の差（パネル経時後の電流値－パネル経時前の電流値）を求めて耐経時加工性を評価した。

◎：1 mA 未満（良好）

○：1 mA 以上 5 mA 未満（使用可）

△：5 mA 以上 10 mA 未満（使用不可）

×：10 mA 以上（不良）

【0111】

表3、4に、各塗料組成物の物性評価結果を示す。表中の塗料配合組成について、ポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）の配合比を重量比で示す。また、塗料は、塗料100重量部に含まれるポリエステル樹脂の配合部とフェノール樹脂の配合部を示している。

【0112】

【表 3】

表3	項目		実施例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	塗料配合組成		ポリエステル樹脂 (A)	ポリエステル樹脂 (B)	樹脂種 配合比率 [%]	(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5	(A)-6	(A)-2	(A)-2	(A)-2
塗 膜 性 能	樹脂		ポリエステル樹脂 (B)	樹脂種 配合比率 [%]	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-4	(B)-1	(B)-1
	樹脂		平均ガラス転移温度 [°C]	49	50	51	50	53	49	58	63	45	56	53
	樹脂		ポリエステル樹脂 [(A)+(B)] 配合量 [部]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	樹脂		フェノール樹脂 配合量 [PR-55317 *1]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	樹脂		硬化触媒 配合量 [部]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	樹脂		折り曲げ加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗 膜 性 能	樹脂		開口性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	樹脂		耐レトルト性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	樹脂		耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	樹脂		耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	樹脂		内容物汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	樹脂		経時加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

項目		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22		
塗料配合組成	ポリエステル樹脂 (A)	(A)-2	(A)-2	(A)-2	(A)-2	(A)-3	(A)-3	(A)-5	(A)-5	(A)-2	(A)-2		
	ポリエステル樹脂 (B)	(B)-1	(B)-3	(B)-3	(B)-3	(B)-1	(B)-2	(B)-5	(B)-4	(B)-1	(B)-1		
	樹脂	50	85	80	40	50	50	60	50	70	70		
	樹脂	43	72	58	47	45	51	46	43	50	50		
	樹脂	90	90	90	90	90	90	90	90	80	93		
	樹脂	10	10	10	10	10	10	10	10	20	7		
塗 膜 性 能	樹脂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
	樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	樹脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		

*1 住友ベークライト社製メタクレゾール系レゾール型フェノール樹脂
*2 ドデシルベンゼンスルホン酸

【表 4】

項目	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	(A)-7	(A)-8	(A)-9	(A)-10	(A)-11	(A)-12	(A)-7	(A)-8	(A)-9	(A)-10	(A)-11	(A)-12
塗料配合組成	ポリエステル樹脂 (A)	10	10	10	10	10	30	30	30	30	30	30
	ポリエステル樹脂 (B)	90	90	90	90	90	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1
	平均ガラス転移温度 [°C]	54	56	57	59	61	41	48	50	56	44	64
	ポリエステル樹脂 [(A)+(B)] 配合量 [部]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	フェノール樹脂 配合量 [部] PR-55317 *1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
塗膜性能	硬化触媒 配合量 [部] DDBSA *2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	折り曲げ加工性	◎	○	◎	○	△	◎	△	◎	○	△	○
	開口性	○	△	◎	△	○	◎	△	◎	△	◎	×
	耐レトルト性	○	○	△	○	○	△	△	△	○	△	△
	耐酸性	○	○	△	○	○	△	×	△	○	△	△
	耐アルカリ性	△	△	△	○	△	△	×	×	○	×	×
	内容物汚染性	○	△	△	○	△	△	△	×	○	×	◎
	経時加工性	○	○	○	△	○	◎	◎	◎	△	△	×

【符号の説明】

【0114】

- 1 テストパネル
- 2 丸棒
- 3 試験片
- 4 おもり

項目	比較例											
	13	14	15	16	17	18	19					
	(A)-2	(A)-2	(A)-2	(A)-2	(A)-7	(A)-6	-					
塗料配合組成	ポリエステル樹脂 (A)	30	30	30	10	100	-					
	ポリエステル樹脂 (B)	70	70	70	(B)-2	(B)-3	(B)-3					
	平均ガラス転移温度 [°C]	37	46	4	64	72	27					
	ポリエステル樹脂 [(A)+(B)] 配合量 [部]	90	90	90	90	90	90					
	フェノール樹脂 配合量 [部] PR-55317 *1	10	10	10	10	10	10					
塗膜性能	硬化触媒 配合量 [部] DDBSA *2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					
	折り曲げ加工性	×	◎	◎	○	○	◎					
	開口性	◎	◎	◎	△	△	○					
	耐レトルト性	×	△	△	△	△	○					
	耐酸性	×	×	△	△	△	◎					
	耐アルカリ性	×	×	×	△	×	△					
	内容物汚染性	×	×	△	△	△	◎					
	経時加工性	△	◎	◎	○	○	◎					

*1 住友ベークライト社製メタクレゾール系レゾール型フェノール樹脂

*2 ドデシルベンゼンスルホン酸

10

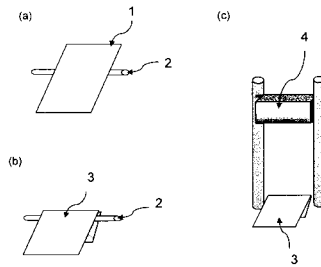
20

30

40

50

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成28年5月19日(2016.5.19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸価 30 mg KOH / g 以下、ガラス転移温度 25℃を超えて 40℃以下であるポリエステル樹脂 (A)、酸価 30 mg KOH / g 以下、ガラス転移温度 45～85℃であるポリエステル樹脂 (B) およびフェノール樹脂 (C) を含み、

前記ポリエステル樹脂 (A) が、ポリカルボン酸 (a) とポリオール (b) との反応物である樹脂であり、

前記ポリカルボン酸 (a) の合計 100 モル % 中、テレフタル酸を 15～35 モル %、イソフタル酸を 55～80 モル %、セバシン酸、アジピン酸および 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸からなる群より選ばれるいずれかの単体を 1～10 モル % 含む、塗料組成物。

【請求項 2】

前記ポリオール (b) の合計 100 モル % 中、1, 4-ブタンジオールを 40～80 モル %、炭素数 2 または 3 のジオールを 5～35 モル % 含む、請求項 1 記載の塗料組成物。

【請求項 3】

ポリエステル樹脂 (A) およびポリエステル樹脂 (B) の平均ガラス転移温度が 40～75℃である、請求項 1 または 2 記載の塗料組成物。

【請求項 4】

ポリエステル樹脂（Ａ）の数平均分子量が５０００～３００００、ポリエステル樹脂（Ｂ）の数平均分子量が５０００～３００００である、請求項１ないし３いずれか１項に記載の塗料組成物。

【請求項５】

フェノール樹脂（Ｃ）が、m-クレゾールとアルデヒドとの反応物である樹脂である、請求項１ないし４いずれか１項に記載の塗料組成物。

【請求項６】

金属またはプラスチックと、請求項１～５いずれか１項に記載の塗料組成物の硬化物である被覆層とを備えた、缶蓋。

【請求項７】

請求項６記載の缶蓋と缶胴部材とを具備する、飲食物用缶。